

(11)Publication number : 2001-013618

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 11-182015

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : TAKEYAMA TOSHIHISA

# (54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-developable photosensitive material small in occurrence of a fog at the time of heat-development and in rise of concentration in the unexposed parts during storage for a long period and especially superior in stability of silver images after the heat development.

SOLUTION: The heat-developable photosensitive material is provided with an image forming layer containing at least an organic silver, photosensitive silver halides, a developer, and a binder resin, and the binder resin contains a polyvinyl acetal resin in an amount of  $\geq 70$  weight % of all the binder resins and it is acetalized in an amount of  $\geq 50$  mol%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination].

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-13618  
(P2001-13618A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル (参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
	5 0 4		5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平11-182015	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成11年 6 月28日 (1999. 6. 28)	(72) 発明者	竹山 敏久 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		Fターム (参考)	2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00 BA03 BA14 BA16 BB00 BB16 BB27 BB28 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 熱現像時のカブリ、あるいは長期保存時の未露光部の濃度上昇が少なく、かつ、特に熱現像後における銀画像の安定性に優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂がポリビニルアセトアセタール樹脂を全バインダー樹脂中70重量%以上含有し、前記樹脂のアセタール化度が50mol%以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂がポリビニルアセトアセタール樹脂を全バインダー樹脂中70重量%以上含有し、前記バインダー樹脂のアセタール化度が50mol%以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 バインダー樹脂中のポリビニルアセトアセタール樹脂以外の樹脂がポリビニルブチラールである 10  
ことを特徴とする請求項1記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂が分子内に極性基を有するポリエステル又はポリウレタン樹脂の少なくとも何れかを含有し、且つ含有率が全バインダー樹脂に対し1～50重量%であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項4】 分子内に極性基を有するポリエステル又はポリウレタン樹脂の少なくとも何れかのT<sub>g</sub>が20～ 20  
90℃であることを特徴とする請求項3記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂が不飽和結合を有するスチレンとオレフィンとの共重合体樹脂を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項6】 バインダー樹脂のスチレン含有量が20～70重量%であることを特徴とする請求項5記載の熱 30  
現像感光材料。

【請求項7】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂が塩素原子を含むポリオレフィンを少なくとも含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項8】 塩素原子を含有するポリオレフィンが、極性基含有塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする請求項7記載の熱現像感光材料。

【請求項9】 塩素原子を含有するポリオレフィンが、 40  
塩素化ポリエチレン、または塩素化ポリプロピレンであることを特徴とする請求項7記載の熱現像感光材料。

【請求項10】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、さらに軟化点が40℃～120℃の範囲の低分子量化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

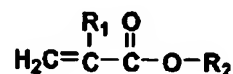
【請求項11】 バインダー樹脂が、全組成物中0.01～15重量%の範囲に有ることを特徴とする請求項10記載の熱現像感光材料。

【請求項12】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、さらに分子内に不飽和二重結合を有し、さらに該化合物中にエポキシ基を有する化合物を少なくとも含有することを特徴とする熱現像感光材料。

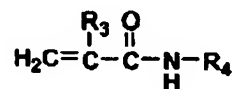
【請求項13】 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、画像形成層に下記一般式1、一般式2および一般式3で表される化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

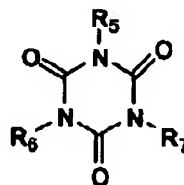
一般式1



一般式2



一般式3



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子、あるいはCH<sub>3</sub>を表し、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は置換、又は無置換のアルキル、アリール、複素環を表す。また、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は水素、炭素、酸素から構成される置換、又は無置換のアルキル、アリールを表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機銀を含んだ熱現像感光材料に関し、更に詳しくはカブリを発生しない熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】そこで、レーザー・イメージャーやレーザー・イメージセッターにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を得ることができる光熱写真材

料に関する技術が必要とされている。

【0004】かかる技術として、例えば、米国特許第 3, 152, 904 号、同 3, 487, 075 号、及び D. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第 48 頁, 1991) に記載されている、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有する熱現像感光材料が知られている。この熱現像感光材料では溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

【0005】ところで、熱現像感光材料においては、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有するため、熱現像前の保存期間及び熱現像時にかぶりが生じ易いばかりでなく、熱現像処理後の保存期間にもかぶり又は光分解銀 (プリントアウト銀) が生じやすい問題がある。特に、該感光材料では、露光後、80~250℃で熱現像するだけで定着を行わないため、未露光部に残ったハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤が併存しており、長期間保存において熱や光により銀画像が変色することが問題であった。

【0006】これらの問題を解決するための技術が特開平 6-208192 号、特開平 8-267934 号、米国特許 5, 714, 311 号及びこれらの特許文献に引用されている文献等において開示されている。しかし、これらの開示技術はある程度の効果を有するものの、市場において要求される性能を満たすための技術としてはなお充分なものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものである。

【0008】本発明の目的は、感光材料を熱現像時のカブリ、あるいは長期保存時の未露光部の濃度上昇が少なく、かつ、特に熱現像後における銀画像の安定性に優れた熱現像感光材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることにより達成される。

【0010】〔1〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂がポリビニルアセトアセタール樹脂を全バインダー樹脂中 70 重量%以上含有し、前記バインダー樹脂のアセタール化度が 50 mol% 以上であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0011】〔2〕 バインダー樹脂中のポリビニルアセトアセタール樹脂以外の樹脂がポリビニルブチラールであることを特徴とする〔1〕記載の熱現像感光材料。

【0012】〔3〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂が分子内に極性基を有するポリエステル又はポリウレタン樹脂の少なくとも何れかを含有し、且つ含有量が全バインダー樹脂に対し 1~50 重量%であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】〔4〕 分子内に極性基を有するポリエステル又はポリウレタン樹脂の少なくとも何れかの T<sub>g</sub> が 20~90℃であることを特徴とする〔3〕記載の熱現像感光材料。

【0014】〔5〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂が不飽和結合を有するスチレンとオレフィンとの共重合体樹脂を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0015】〔6〕 バインダー樹脂のスチレン含有量が 20~70 重量%であることを特徴とする〔5〕記載の熱現像感光材料。

【0016】〔7〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、該バインダー樹脂が塩素原子を含むポリオレフィンを少なくとも含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0017】〔8〕 塩素原子を含有するポリオレフィンが、極性基含有塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする〔7〕記載の熱現像感光材料。

【0018】〔9〕 塩素原子を含有するポリオレフィンが、塩素化ポリエチレン、または塩素化ポリプロピレンであることを特徴とする〔7〕記載の熱現像感光材料。

【0019】〔10〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、さらに軟化点が 40℃~120℃の範囲の低分子量化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0020】〔11〕 バインダー樹脂が、全組成物中 0.01~15 重量%の範囲に有ることを特徴とする

〔10〕記載の熱現像感光材料。

【0021】〔12〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、さらに分子内に不飽和二重結合を有し、さらに該化合物中にエポキシ基を有する化合物を少なくとも含有することを特徴とする熱現像感光材料。

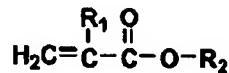
【0022】〔13〕 支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料において、画像形成層に下記一般式 1、一般式 2 および一般式

3で表される化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とする熱現像感光材料。

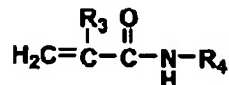
【0023】

【化2】

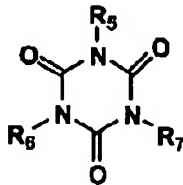
一般式1



一般式2



一般式3



【0024】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ は水素原子、あるいは $\text{C}_{10}$ を表し、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_4$ は置換、又は無置換のアルキル、アリール、複素環を表す。また、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ および $\text{R}_7$ は水素、炭素、酸素から構成される置換、又は無置換のアルキル、アリールを表す。)本発明は、支持体上に、有機銀、感光性ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー樹脂を少なくとも含有する画像形成層を積層した熱現像感光材料により構成され、その中で特定のバインダー樹脂、あるいはある種の化合物を含有させることを特徴としている。

【0025】熱現像感光材料は、一般に像露光することによる潜像形成後、熱現像処理のみで画像を形成されるため、像形成時に未露光部の濃度の上昇(以後カブリと表記する場合がある)を生じやすいという原理的な問題を有していた。本発明者らは鋭意検討した結果、特定のバインダー樹脂、あるいはある種の化合物を含有させることにより、従来の熱現像感光材料で問題となる場合の多かった、現像時の熱現像感光材料のカブリを低減することができることを見だし、本発明をなすに至ったものである。

【0026】即ち、これらのバインダー樹脂、あるいはある種の化合物を用いると、従来の熱現像感光材料に比べ、熱現像時に生じるカブリは大きく改良される。

【0027】また、本発明の熱現像感光材料の構成としては、支持体の片面に感光性の画像形成層が設けられ、さらに画像形成層の最外層には非感光性の保護層を設けることが、搬送性や画像耐久性などの面から好ましい。

また、画像形成層と反対の面には、搬送性やハレーション防止などを目的とするバックング層を設けても良く、さらに支持体と画像形成層との間に、接着性を改善する目的で下引き層を設けても良い。

【0028】以下、本発明について詳述する。

【0029】本発明の熱現像感光材料に用いられる支持体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の各樹脂フィルム、更には前記樹脂を2層以上積層してなる樹脂フィルム等を挙げることができる。

【0030】本発明において支持体は、後述の画像形成方法において、潜像形成後熱で現像して画像形成することから、フィルム状に延伸しヒートセットしたものが寸法安定性の点で好ましい。

【0031】なお、本発明の効果を阻害しない範囲で酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等のフィラーを添加してもよい。

【0032】支持体の厚みは、10～500 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは25～250 $\mu\text{m}$ である。

【0033】本発明の熱現像感光材料における必須成分である感光性ハロゲン化銀は、光センサーとして機能する。

【0034】本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ ～0.1 $\mu\text{m}$ 、特に0.02 $\mu\text{m}$ ～0.08 $\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径(円相当径)を指す。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは20%以下となる粒子である。

【0035】単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値) $\times 100$

感光性ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0036】またもう一つの好ましい感光性ハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子と

は、投影面積の平方根を粒径 $r\ \mu\text{m}$ として垂直方向の厚みを $h\ \mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $=r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.01\ \mu\text{m}\sim 0.08\ \mu\text{m}$ が好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0037】感光性ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させるには、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

【0038】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀には、元素周期表の6族から11族に属する金属イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0039】これらの金属イオンは、金属錯体または金属錯体イオンの形で感光性ハロゲン化銀に導入できる。これらの金属錯体または金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位金属錯体が好ましい。

【0040】一般式 (ML<sub>6</sub>)<sup>n</sup>

式中、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子、mは0、-1、-2、-3または-4を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0041】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)及びオスミウム(Os)である。

【0042】これらの金属イオン、金属錯体または金属錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属イオン、金属錯体または金属錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1\times 10^{-8}\sim 1\times 10^{-4}$ モルである。これらの金属イオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、感光性ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、感光性ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、感光性ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、感光性ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0043】好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いは感光性ハロゲン化銀調製時に予め金属イオンまたは錯体イオンをドープしてある別の感光性ハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。

【0044】特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0045】本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子は粒子形成後に脱塩してしなくてもよいが、脱塩を施す場合、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0046】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増

感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法が適用出来る。

【0047】硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、 $P=Te$ 結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、 $Te$ -オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、 $P-Te$ 結合を有する化合物、含 $Te$ ヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。

【0048】貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許第2,448,060号、英国特許第618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0049】還元増感法に用いられる具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0050】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10~30、好ましくは15~25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機または無機の銀塩錯体も有用である。

【0051】好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029号及び29963号に記載されており、次のものがある：有機酸の塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸))、チオエン類の銀塩または錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩は；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩)。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸銀および/またはステアリン酸銀である。

【0052】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、等が好ましく用いられる。また、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法を用いることも可能である。

【0053】具体的には、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソーブ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後、前記ソーブに硝酸銀を添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよいが、上記一連の反応工程は、適当な攪拌部材を用いて反応槽内が均一になるように十分に攪拌しながら行う必要がある。

【0054】本発明においては有機銀塩は平均粒径が1 $\mu m$ 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは0.01 $\mu m$ ~0.8 $\mu m$ 、特に0.05 $\mu m$ ~0.5 $\mu m$ が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が1~30である。本発明においては、有機銀塩が平均粒径1 $\mu m$ 以下の単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで濃度の高い画像が得られる。さらに有機銀塩は平板状粒子が全有機銀の60%以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比(ARと略す)が3以上のものをいう。

【0055】 $AR = \text{平均粒径}(\mu m) / \text{厚さ}(\mu m)$   
本発明に用いられる有機銀粒子は必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機(ディゾル



バ)、高速回転剪断型攪拌機(ホモキサ)を使用することができる。

【0056】また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通してさせるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【0057】本発明に用いられる有機銀粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類および/またはダイヤモンドを用いることが好ましく、特にジルコニアを用いることが好ましい。

【0058】本発明に用いられる有機銀粒子は銀 1 g あたり 0.01 mg ~ 0.5 mg の Zr を含有することが好ましく、特に好ましくは 0.01 mg ~ 0.3 mg の Zr を含有する場合である。上記分散をおこなう際の、

【0059】次に、本発明のバインダー樹脂について詳述する。

【0060】本発明では、バインダー樹脂としてポリビニルアセトアセタール樹脂を含有することを特徴としており、この樹脂を選択することにより現像時の熱現像感光材料のカブリを低減することができ、さらに現像する前の保存湿度の変動に対してカブリの変動が少ない熱現像感光材料とすることができる。さらに該樹脂を全バインダー樹脂中 70 重量%以上含有し、且つ該樹脂のアセタール化度が 50 mol% 以上にすることがより好ましい。なお、ポリビニルアセトアセタール樹脂は感光層および/または保護層で使用するのが最も効果的であるが、下引き層、あるいはバックコート層などに用いることもできる。なお、本発明の樹脂を用いる場合は、他の樹脂としては相溶性の観点からポリビニルブチラールを用いることが調液時の液物性の点から好ましい。

【0061】また、本発明の別の態様として、分子内に極性基を有するポリエステルおよび/またはポリウレタン系樹脂を 1 ~ 50 重量%含有することを特徴としている。ここでいう極性基とは、該樹脂中に、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$  及び  $-PO(OM_1)_2$  [ここに、M は水素原子又はアルカリ金属を、 $M_1$  は水素原子、アルカリ金属又はアルキル基を表す] から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を指し、本発明のこのような樹脂を用いることにより、有機銀の分散性を向上させることができ、さらに塗工液を作製した段階で有機銀の回りに該樹脂が高濃度で存在することから現像時

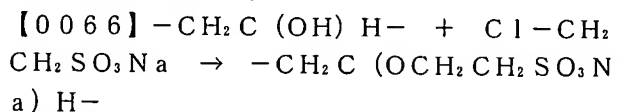
の熱現像感光材料のカブリを低減することができる。なお、前記樹脂の Tg は併用するバインダー樹脂の熱物性により一概に規定はできないが 20 ~ 90 °C の範囲に設定するのが、発色濃度が十分保つことができることから好ましい。

【0062】また、本発明の別の態様として、バインダー樹脂として不飽和結合を有するスチレンとオレフィンとの共重合体樹脂を含有することを特徴としている。このような樹脂としては、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-エチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-エチレン-イソプレン共重合体、スチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体、スチレン-プロピレン-イソプレン共重合体などが挙げられる。さらに、前記樹脂のスチレン含有量は 20 ~ 70 重量%にするのが熱現像時のカブリを防止できるので好ましく、さらに本態様のバインダー樹脂は感光層と保護層のいずれにも使用できるが、本発明の目的を効果的に発現させるためには、保護層に用いることが好ましく、保護層に用いることで、さらに熱現像感光材料の発色濃度の変動を抑えることができる。

【0063】さらに、本発明の別の態様として、バインダー樹脂が塩素原子を含むポリオレフィンを少なくとも含有することを特徴としている。本態様でのバインダー樹脂は感光層でも保護層でも用いることができるが、本発明の効果を効果的に発現させるためには感光層に用いるのが好ましい。

【0064】このような樹脂としては、塩化ビニル系樹脂が代表的であるがその中でも特に、極性基を分子内に有する塩化ビニル系樹脂が有機銀の分散性を向上させることができ、さらに塗工液を作製した段階で有機銀の回りに該樹脂が高濃度で存在することから現像時の熱現像感光材料のカブリを低減することができる。

【0065】上記記載の極性基含有塩化ビニルとしては、例えば、塩化ビニル-ビニルアルコール共重合体等水酸基を有する樹脂と、 $Cl-CH_2CH_2SO_3M$ 、 $Cl-CH_2CH_2OSO_3M$ 、 $Cl-CH_2CO_2M$ 、 $Cl-CH_2P(=O)(OM_1)_2$  等の極性基及び塩素原子を有する化合物との付加反応により合成することができる。1 例を以下に示す。



極性基含有塩化ビニル系樹脂は、極性基を含む繰り返し単位が導入される不飽和結合を有する反応性モノマーを所定量オートクレーブ等の反応容器に仕込み、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の一般的なラジカル重合開始剤や、レドックス重合開始剤、カチオン重合開始剤等を用いて重合することにより得ることができ、スルホン酸又はその塩を導入するための反



応性モノマーの具体例としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等の不飽和炭化水素スルホン酸及びこれらの塩を挙げることができる。又、カルボン酸もしくはその塩を導入するときには、例えば(メタ)アクリル酸やマレイン酸を用い、リン酸もしくはその塩を導入するときには(メタ)アクリル-2-リン酸エステルを用いればよい。

【0067】更に、バインダー樹脂の熱安定性を向上させるためには、塩化ビニル系共重合体にエポキシ基を導入することが好ましい。この場合、エポキシ基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は1~30モル%程度、好ましくは1~20モル%であり、エポキシ基を導入するためのモノマーとしてはグリンジルアクリレート等を挙げることができる。なお、この導入されたエポキシ基はエポキシ基のまま存在しても良いし、エポキシ基が開環して一級あるいは二級アルコールに成った様なものでも良く、このような樹脂を用いることにより現像時の熱現像感光材料のカブリを低減するだけでなく画像形成後の未露光部の光による濃度変動を改善することができる。

【0068】また、前記塩素原子を含むポリオレフィンとして、塩素化ポリエチレン、または塩素化ポリプロピレンを用いると、本発明の目的である熱現像感光材料のカブリを低減するだけでなく、現像条件をマイルドにすることができる。

【0069】なお、必要に応じて、上記発明の各態様のバインダー樹脂は、単独で用いても良いし2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0070】さらに、本発明では上述したバインダー樹脂以外に、従来から用いられている透明又は半透明なバインダー樹脂を用途に応じて併用しても良い。

【0071】そのようなバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール誘導体、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリルゴム共重合体等のスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いても良いし、2種以上の樹脂を併用して用いても良い。

【0072】なお、前記バインダー樹脂は本発明の目的を損なわない限り、画像形成層、保護層、下引き層、あるいはバックコート層の各層に適時選択して用いることができる。

【0073】なお、バインダー樹脂は、塗工液を調製した際に均一に分散でき、経時保存時に分散を保持するのに効果的な範囲で用いられ、この効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。少なくとも有機銀塩を保持する場

合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。即ち、画像形成層のバインダー樹脂量が1.5~6g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。更に好ましくは1.7~5g/m<sup>2</sup>である。1.5g/m<sup>2</sup>未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0074】また、本発明に用いられる現像剤としては、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029号及び29963号に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物(例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン);現像剤の前駆体としてアミノリダクトン類(reductions)エステル(例えば、ピペリジノヘキソスリダクトンモノアセテート);N-ヒドロキシ尿素誘導体(例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素);アルデヒドまたはケトンのヒドラゾン類(例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン);ホスファールアミドフェノール類;ホスファールアミドアニリン類;ポリヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノ、t-ブチル-ヒドロキノ、イソプロピルヒドロキノ及び(2,5-ジヒドロキシ-フェニル)メチルスルホン);スルフヒドロキサム酸類(例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸);スルホンアミドアニリン類(例えば、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン);2-テトラゾリルチオヒドロキノ類(例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノ);テトラヒドロキノキサリン類(例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン);アミドオキシニン類;アジン類(例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ);ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/またはヒドラジン;ヒドロキサム酸類;アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ;α-シアノフェニル酢酸誘導体;ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ;5-ピラゾロン類;スルホンアミドフェノール還元剤;2-フェニルインダン-1,3-ジオン等;クロマン;1,4-ジヒドロピリジン類(例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン);ビスフェノール類(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(6-ヒドロキシ-m-トリ)メシトール(mesityl)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,5-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい現像剤はヒンダードフェノール類である。

【0075】前記、現像剤の使用量は好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2}$ ～10モル、特に $1 \times 10^{-2}$ ～1.5モルである。

【0076】さらに、本発明では上述した必須成分以外に、必要に応じてカブリ防止剤や調色剤など各種添加剤が添加される。

【0077】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤として知られているものは水銀イオンである。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3,589,903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては、例えば米国特許第4,546,075号及び同第4,452,885号及び特開昭59-57234号に開示されている様な、かぶり防止剤が好ましい。

【0078】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3,874,946号及び同第4,756,999号に開示されているような化合物、 $-C(X_1)$

$(X_2)$   $(X_3)$  (ここで $X_1$ 及び $X_2$ はハロゲンで $X_3$ は水素またはハロゲン)で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては、特開平9-288328号段落番号【0030】～【0036】に記載されている化合物等が好ましく用いられる。またもう一つの好ましいかぶり防止剤の例としては特開平9-90550号段落番号【0062】～【0063】に記載されている化合物である。さらにその他の好適なかぶり防止剤は、米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同第605,981号、同第631,176号等に開示されている化合物等を用いることが出来る。

【0079】本発明の熱現像写真感光材料には、現像後の銀色調を改良する目的で色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。イミド類(例えば、フタルイミド)；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン)；ナフタールイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド)；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothionium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-

(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリブロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ)；メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン)；フタラジノン、フタラジノン誘導体またはこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウムまたは8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム)；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸またはo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2,4-ジオン類(例えば、1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン)；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としては、フタラゾン、フタラジンが挙げられる。

【0080】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

【0081】本発明に使用される有用な増感色素は例えばResearch Disclosure Item 17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 18431(1979年8月p.437)等に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0082】特に各種スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0083】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現

10

20

30

40

50

像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、 $Ar-SM$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 $M$ は水素原子またはアルカリ金属原子であり、 $Ar$ は1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、 $Br$ および $Cl$ ）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの）およびアルコキシル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0084】本発明の熱現像感光材料において、必要に応じて熱現像後の画像の傷つき防止のために保護層へ、また搬送性や密着性改良を目的としてバック層へフィラー含有させても良く、フィラーを添加する場合の含有量は、層形成組成物中0.05~30wt%含有することが好ましい。

【0085】本発明において用いられるフィラーは、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属またはカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等を、また、有機物としては、米国特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英国特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米

国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネート等を適時選択して、1種あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0086】なお、フィラーの形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてフィラーの粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【0087】本発明に用いられるフィラーは、平均粒径が0.5 $\mu m$ ~10 $\mu m$ であることが好ましく、更に好ましくは1.0 $\mu m$ ~8.0 $\mu m$ である。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるフィラーである。

【0088】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0089】

$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$

本発明の熱現像感光材料において、滑り性や帯電性を改良するために保護層および/またはバック層に潤滑剤、帯電防止剤を含有しても良く、このような潤滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、(変性)シリコンオイル、(変性)シリコン樹脂、フッ素樹脂、フッ化カーボン、ワックス等を挙げることができる。分散剤としては、ラウリル酸やステアリン酸等の炭素原子数12~18の脂肪酸やそれらのアミド、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩；ポリアルキレンオキサイドアルキルリン酸塩、レシチン、トリアルキルポリオレフィンオキシ第4級アンモニウム塩；カルボキシル基及びスルホン基を有するアゾ系化合物等を挙げることができる。

【0090】また、帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、金属酸化物および/または導電性ポリマー等、「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 875~876等に記載の化合物、米国特許第5, 244, 773号カラム14~20に記載された化合物等を挙げることができる。これら添加剤の添加量は、層形成成分の0.01~20重量%程度、好ましくは0.05~10重量%である。

【0091】本発明の熱現像感光材料には上述した以外に例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤はResearch Disclosure Item17029号(1978年6月p. 9~15)に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0092】さらに本発明の別の態様として、前記記載した本発明のバインダー樹脂以外に、特定の化合物を添

加することによりカブリを防止することができる。

【0093】例えば、バインダー樹脂として熱による構造変化、例えば、 $T_g$ が $100^{\circ}\text{C}$ 以上、あるいは加熱変形温度が $80^{\circ}\text{C}$ 以上の樹脂を選択した場合には、温度環境が変化しても、現像時のカブリ変動は非常に少なくすることができるが、発色濃度が十分に得られない。そこで、ある温度を境にして急激に熱物性の変わる化合物を添加すると発色濃度も得られ、カブリも変動しないことが判った。

【0094】このような化合物としては、軟化点が $40^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ の範囲の低分子量化合物で、一般には融点を有する低分子量化合物やタッキファイヤーと呼ばれている化合物が好ましい。

【0095】このような化合物としては、例えばテルピネオール、メントール、アセトアミド、ベンズアミド、クマリン、ケイ皮酸ベンジル、ジフェニルエーテル、クラウンエーテル、カンファー、p-メチルアセトフェノン、バニリン、ジメトキシベンズアルデヒド、p-ベンジルビフェニル、スチルベン、マルガリン酸、エイコサノール、パルミチン酸セチル、ステアリン酸アミド、ベヘニルアミン等の単分子化合物、蜜ロウ、キャンデリラワックス、パラフィンワックス、エステルワックス、モンタンロウ、カルナバワックス、アミドワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのワックス類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂等のロジン誘導体、フェノール樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオレフィンオキサイドなどに代表される高分子化合物などを挙げることができる。

【0096】なおこれらの化合物は、バインダー樹脂との相溶性が悪くなく、本発明の目的を疎外しない範囲であれば適時選択して用いることができる。また添加量は、画像形成層全組成物中 $0.01\sim 1.5$ 重量%の範囲で添加するのが好ましい。

【0097】また、本発明の別の態様として分子内に不飽和二重結合を有し、さらに該化合物中にエポキシ基を有する化合物を少なくとも含有することで熱現像時のカブリを防止するだけでなく、さらには画像形成した後の未露光部の湿度に対する濃度変動の少ない熱現像感光材料とすることができる。なお、この化合物は画像形成層か保護層に添加するのが好ましい。

【0098】このような化合物としては、高分子量のポリマーでも分子量 $1000$ 以下の低分子量化合物であっても良く、高分子量のポリマーとしては、ブタジエンやイソブレンなどのモノマー成分を含有する樹脂にゴム系樹脂をエポキシ化した樹脂などが挙げられ、低分子量化合物としては、アリル基などの不飽和二重結合部とグリ

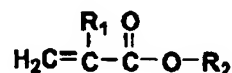
シジル基のようなエポキシ基を分子内に有する化合物が挙げられる。

【0099】さらに、本発明における別の態様として、下記一般式1～3の化合物を含有させてもよい。なお、式中 $R_1$ 、 $R_3$ は水素原子、あるいは $\text{CH}_3$ を表し、 $R_2$ および $R_4$ は置換、又は無置換のアルキル、アリール、複素環を表す。また、 $R_5$ 、 $R_6$ および $R_7$ は水素、炭素、酸素から構成される置換、又は無置換のアルキル、アリールを表す。

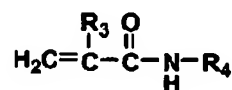
【0100】

【化3】

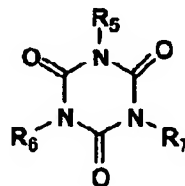
一般式1



一般式2



一般式3



【0101】前記記載の化合物を含有することにより、現像時の熱現像感光材料のカブリを低減するだけでなく、現像する前の保存温度、および画像形成後の保存温度の変動に対してカブリの変動が少ない熱現像感光材料とすることができる。

【0102】なお、一般式1～3の化合物は、画像形成層および/または保護層全組成物中、通常 $0.01\sim 20$ 重量%、さらには $0.05\sim 10$ 重量%の範囲で添加するのが好ましい。

【0103】本発明においては、画像形成層の膜厚は、通常 $10\sim 30\mu\text{m}$ であり、保護層の膜厚は $1\sim 5\mu\text{m}$ である。

【0104】熱現像感光材料の詳細は前述のとおり例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Material)」やD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver System)」

ms)」（イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Nebllette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) 等に開示されている。その中でも本発明においては、感光材料を80～140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。そのため、未露光部に残った感光性ハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま画像形成材料中に残る。

【0105】本発明においては、熱現像処理した後の、400nmにおける支持体を含んだ画像形成材料の光学透過濃度が0.2以下であることが好ましい。光学透過濃度の更に好ましい値は0.02以上0.2以下である。

【0106】画像形成層形成塗工液、保護層形成塗工液、バック層形成塗工液などは、上述で述べた成分を、それぞれ溶媒に溶解若しくは分散して調製する。

【0107】溶媒としては、有機合成化学協会編の“溶剤ポケットブック”等に示されている溶解度パラメータの値が6.0～15.0の範囲のものであればよく、本発明において用いられる各層を形成する塗工液に用いる溶剤としては、例えば、ケトン類としてアセトン、イソフォロン、エチルアミルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。アルコール類としてメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。グリコール類としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。エーテルアルコール類としてエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。エーテル類としてエチルエーテル、ジオキサン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。

【0108】エステル類として酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソプロピル等が挙げられる。炭化水素類としてn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。塩化物類として塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロベンゼン等が挙げられるが、但し、本発明の効果を阻害しない範囲であればこれらに限定されない。

【0109】また、これらの溶剤は、単独、または、数種類組合わせて使用できる。

【0110】なお、画像形成材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変

化によって調整でき、熱現像感光材料中に含有される残存溶剤の量は合計量で5～1000mg/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは、10～300mg/m<sup>2</sup>である。

【0111】塗工液を形成する際に分散が必要な場合には、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、コボルミル、トロンミル、サンドミル、サンドグライNDER、S q e g v a r i アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機、オープンニーダー、連続ニーダー等、従来から公知の分散機を適時選択してを用いることができる。

【0112】また、上述のようにして調製した、塗工液を塗工するには、エクストルージョン方式の押し出しコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、エアドクターコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、バーコーター、トランスファロールコーター、キスコーター、キャストコーター、スプレーコーター等の、公知の各種コーターステーションを適時選択して用いることができる。これらのコーターの中で、該層の厚みムラを無くすために、エクストルージョン方式の押し出しコーターやリバースロールコーター等のロールコーターを用いることが好ましい。又、保護層を塗工するには場合には、画像形成層がダメージを受けないのであれば特に制限はないが、保護層形成塗工液に用いられる溶剤が、画像形成層を溶解する可能性がある場合には、上述したコーターステーションの中で、エクストルージョン方式の押し出しコーター、グラビアロールコーター、バーコーター等を使用することができる。尚、これらの中でグラビアロールコーター、バーコーター等接触する塗工方法を用いる場合には、搬送方向に対して、グラビアロールやバーの回転方向は順転でもリバースでも良く、また順転の場合には等速でも、周速差を設けても良い。

【0113】また、上述のように各層毎に塗布乾燥を繰り返してもよいが、ウェットーオンーウェット方式で重層塗布して乾燥させてもよい。その場合、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、エアドクターコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、バーコーター、トランスファロールコーター、キスコーター、キャストコーター、スプレーコーター等とエクストルージョン方式の押し出しコータとの組み合わせにより塗布することができ、この様なウェットーオンーウェット方式における重層塗布においては、下側の層が湿潤状態になったままで上側の層を塗布するので、上下層間の接着性が向上する。

【0114】本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、画像形成材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いることが好ましい。

【0115】ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザ走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。

【0116】レーザ光が、画像形成材料に走査されるとき材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 $\mu$ m以下、より好ましくは100 $\mu$ m以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は10 $\mu$ mである。このようなレーザ走査露光を行うことにより干涉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることが出来る。

【0117】また、本発明に用いられる露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことが好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干涉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0118】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、本文中のwt%は特に断りのない限り重量%を表す。

【0119】実施例1

〈熟現像感光材料の作製〉下記に示す方法で、バック層形成塗工液を調製した。

【0120】(バック層形成塗工液の調製)メチルエチルケトン83gに攪拌しながら、酢酸酪酸セルロース

[イーストマンケミカル社製、CAB381-20]

8.42g、ポリエステル樹脂[東洋紡績(株)製、バイロン280]0.45gを添加し溶解した。この溶解した液に赤外染料1.03gを添加した。

【0121】別途、メタノール4.32gにF系界面活性剤[旭硝子(株)製、サーフロンKH-40]0.45gとF系界面活性剤[大日本インキ工業(株)製、メガファグF120K]0.23gを溶解させ、前記の赤外染料(化-1)の入った溶液に、F系界面活性剤溶液を添加して、赤外染料が完全に溶解するまで十分に攪拌を行った。最後にメチルエチルケトンに1wt%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ[W. R. Grace社、シロイド64X6000]を7.5g添加、攪拌しバック層形成塗工液を調製した。

【0122】Visualの透過濃度0.170[コニ

カ(株)製、デンシトメータPDA-65で測定]に青色着色した、厚さ175 $\mu$ mの2軸延伸PETフィルムの片面にコロナ放電処理[8w/m<sup>2</sup>・分]を施した後、上述のバック層形成塗工液を、コロナ放電処理面に乾燥膜厚が3.5 $\mu$ mになるように押し出しコーターにて塗布した後、乾燥(乾燥温度100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間)させバック層を形成した。

【0123】また、下記に示す方法で、感光層形成塗工液および保護層形成塗工液を別々に調製した。

【0124】(感光層形成塗工液の調製)水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀と等モル及び塩化イリジウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル含む水溶液370mlを、pAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 $\mu$ m、粒子サイズの変動係数12%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理した後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg 7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤1を得た。

【0125】別途、4720mlの純水にベヘン酸11.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

【0126】前述の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、上述で調製したハロゲン化銀乳剤1(銀0.038モルを含む)と純水450mlを添加し5分間攪拌した。次に1Mの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が2 $\mu$ S/cmになるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩Aを得た。

【0127】次いで、ポリビニルブチラール粉末[ソルシア社製、Butvar B-79]14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶解し、ディゾルバー型ホモジナイザーにて攪拌しながら、前述で調製した粉末有機銀塩A500gを徐々に添加して十分に混合した。その後粒子径1mmのジルコニアビーズ[東レ(株)製]を80%充填したメディア分散機[gett zmann社製]にて周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液を調製した。

【0128】さらに、前記感光性乳剤分散液50g及びメチルエチルケトン26.1gを混合し攪拌しながら21℃に保温した。即かぶり防止剤1-1(化-2)のメタノール溶液(11.2wt%)を0.337gを加え1時間攪拌した。更に臭化カルシウムのメタノール溶液(11.2wt%)を0.447gを添加して20分攪拌し、次いで、別途メタノール4.97gに、1.00\*

色素溶液：

赤外増感色素1(化-3)	0.0192g
安息香酸誘導体(化-4)	2.779g
2-クロロ安息香酸	1.488g
5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール	0.365g
メチルエチルケトン(MEKと略すことあり)	25.205g

この、色素溶液を添加した溶液を13℃に保温したまま、表1に示す樹脂を13.31gを添加し、充分攪拌溶解させてから、テトラクロロフタル酸のメチルエチルケトン溶液(10wt%)を1.00g添加して15分間攪拌した。

【0131】この溶液に、メチルエチルケトンにそれぞれ※

添加物溶液1

1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパン)	3.816g
4-メチルフタル酸	0.208g
染料1(化-5)	0.0643g
メチルエチルケトン	15.0g

添加物溶液2

イソシアネート系化合物 (日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートHX)	1.10g
メチルエチルケトン	8.90g

添加物溶液3

トリハロメチル基含有化合物(化-6)	0.522g
フタラジン	0.504g
メチルエチルケトン	6.00g

【0133】

\*gのジベンゾ-18-クラウン-6と0.31gの酢酸カリウムを溶解させ、この溶液を0.166g添加して10分間攪拌した。

【0129】次に、下記に示す色素溶液2.622gを添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで低下させ更に30分攪拌した。

【0130】

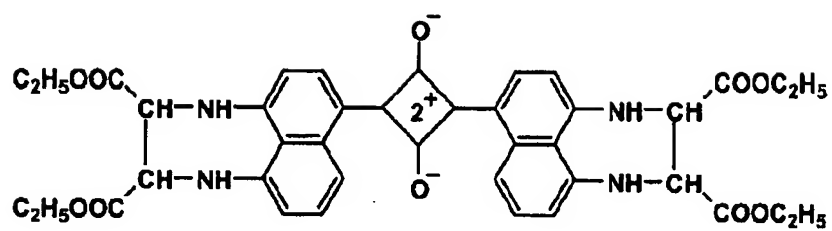
※れ溶解させた以下の添加物溶液1、2、3をそれぞれ12.427g、0.493g、4.269gを順次攪拌しながら添加することにより、感光層形成塗工液を調製した。

【0132】

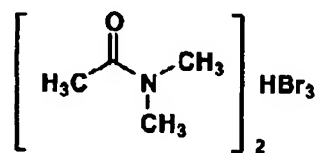
【化4】



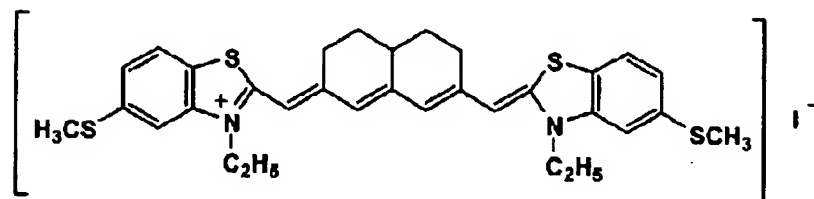
化-1



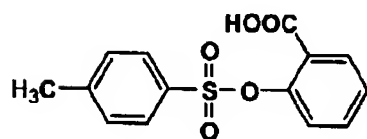
化-2



化-3



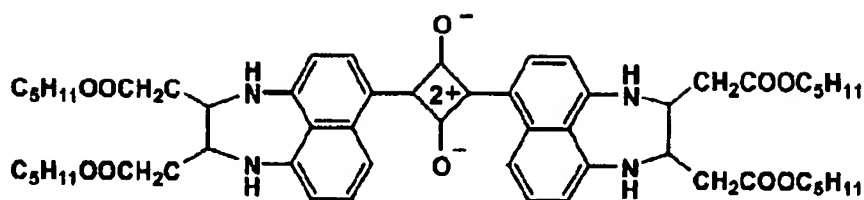
化-4



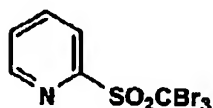
【0134】

【化5】

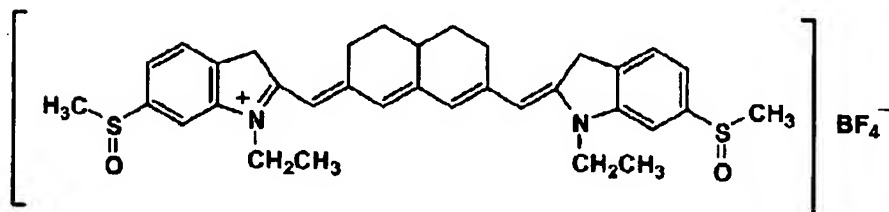
## 化-5



## 化-6



## 化-7



【0135】（保護層形成塗工液の調製）酢酸酪酸セル  
 ロース〔イーストマンケミカル社製、CAB171-1  
 5〕0.75gをメチルエチルケトン4.25gに溶解  
 し、その中に、炭酸カルシウム〔Speciality  
 Minerals社製、Super-Pflex20  
 0〕0.5gを添加し、ディゾルバー型ホモジナイザー  
 にて8000rpmで30min分散し炭酸カルシウム  
 分散液を調製した。

【0136】別途、メチルエチルケトン86.5gに攪  
 拌しながら、表1に示す樹脂9.6g、ポリメチルメタ  
 クリル酸〔ローム&ハース社製、パラロイドA-21〕  
 0.45g、ビニルスルホン化合物HD-1を0.15  
 g、ベンゾトリアゾール0.10g、F系活性剤〔旭硝  
 子（株）製、サーフロンKH-40〕0.10gを添加  
 して、攪拌溶解した。

【0137】最後に、調製した炭酸カルシウム分散液  
 3.0gを、前述のビニルスルホン化合物を含有する溶  
 解液に添加攪拌し、保護層形成塗工液を調製した。

【0138】次いで、バック層を形成した厚さ175μ  
 mの2軸延伸PETフィルムのパック層とは反対面をコ  
 ロナ放電処理〔8w/m<sup>2</sup>・分〕を施し、このコロナ放  
 電処理面上に、上述の方法で調製した感光層形成塗工液  
 と保護層形成塗工液を押し出しコーターを用いて重層塗  
 布、乾燥（乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を

用いて10分間）させ、感光層の銀量が2.0±0.1  
 g/m<sup>2</sup>、保護層の乾燥膜厚が2.5±0.2μmにな  
 るように2軸延伸PET上に、感光層と保護層をこの順  
 に形成することにより熱現像感光材料を作製した。

【0139】〈画像形成および評価〉熱現像感光材料の  
 保護層面側から、高周波重畳にて波長800nm～82  
 0nmの縦マルチモード化された半導体レーザーを露光  
 源とした露光機によりレーザー走査による露光を与え  
 た。この際に、熱現像感光材料の露光面と露光レーザ  
 ー光の角度を75度として画像露光した。

【0140】その後、ヒートドラムを有する自動現像機  
 を用いて熱現像感光材料の保護層とドラム表面が接触す  
 るようにして、120℃で16秒熱現像処理し、画像形  
 成を行った。その際、露光及び現像は23℃、50％R  
 Hに調湿した部屋で行い、得られた画像のかぶり濃度  
 （未露光部の濃度：Dmin）、感度（S）、暗所での  
 画像保存性（ΔDmin）、および熱現像感光材料の耐  
 湿保存性（ΔDmin-Hb）を下記の基準で評価し  
 た。評価結果を表1に示す。

【0141】Dmin：かぶり濃度（未露光部の濃度）  
 の評価

現像後の未露光部の透過濃度を濃度計（コニカ（株）  
 製：デンストメータPDA-65）を用いて測定評価し  
 た。

## 【0142】S：感度の評価

上述のDminよりも透過濃度が1.0高い画像を形成し得る露光量の比の逆数を求め、比較例2の感度を100とする相対値で評価した。

## 【0143】ΔDmin：保存前後の濃度差の評価

上記画像を、暗所23℃、50%RHで30日間放置し未露光部の濃度を濃度計（前出）で測定し、現像直後未露光部の濃度との差を評価した。

【0144】ΔDmin＝〔保存後の未露光部の濃度－現像直後の未露光部の濃度〕

\*10 【表1】

No.	感光層樹脂	保護層樹脂	Dmin	S	ΔDmin	ΔDmin-Hb
実施例1-1	樹脂1	樹脂8	0.230	102	0.002	0.004
実施例1-2	樹脂2	樹脂8	0.231	100	0.002	0.003
実施例1-3	樹脂1／樹脂3＝8／2	樹脂8	0.228	98	0.002	0.002
実施例1-4	樹脂1／樹脂4＝8／2	樹脂8	0.225	98	0.002	0.002
実施例1-5	樹脂2／樹脂5＝8／2	樹脂8	0.233	100	0.002	0.002
実施例1-6	樹脂1／樹脂3＝8／2	樹脂1／樹脂3＝4／6	0.221	96	0.001	0.001
実施例1-7	樹脂1／樹脂4＝8／2	樹脂1／樹脂4＝4／6	0.219	96	0.001	0.001
比較例1	樹脂6	樹脂8	0.235	102	0.008	0.017
比較例2	樹脂7	樹脂8	0.237	100	0.008	0.014
実施例2-1	樹脂1／樹脂3＝8／2	樹脂8	0.225	98	0.002	0.001
実施例2-2	樹脂1／樹脂4＝8／2	樹脂8	0.221	98	0.002	0.001
実施例2-3	樹脂2／樹脂5＝8／2	樹脂8	0.228	100	0.002	0.001
実施例2-4	樹脂1／樹脂3＝8／2	樹脂1／樹脂3＝4／6	0.216	96	0.002	0.001
実施例2-5	樹脂1／樹脂4＝8／2	樹脂1／樹脂4＝4／6	0.214	96	0.001	0.001

【0147】樹脂1：ポリビニルアセトアセタール（積水化学工業（株）製、エスレックKS-10）

樹脂2：ポリビニルアセトアセタール（積水化学工業（株）製、エスレックKS-1）

樹脂3：ポリビニルアセトアセタール（積水化学工業（株）製、エスレックKS-5Z）

樹脂4：重合度2400のポリビニルアルコールをアセトアルデヒドでアセタール化した樹脂

アセトアセタール／水酸基／アセチル基＝88.3mol／10.2mol／1.5mol

樹脂5：重合度2400のポリビニルアルコールをアセトアルデヒドとブチルアルデヒドでアセタール化した樹脂

アセトアセタール／ブチラール／水酸基／アセチル基＝68.5mol／22.8mol／8.3mol／0.4mol

樹脂6：ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製：デンカブチラール#3000K）

樹脂7：ポリビニルブチラール（ソルーシア社製、Butvar B-79）

樹脂8：酢酸酪酸セルロース（イーストマンケミカル社製、CAB171-15）

実施例2

実施例1で調製した保護層形成塗工液の中で、0.15gのビニルスルホン化合物HD-1の代わりに0.26

\* ΔDmin-Hb：熱現像感光材料の耐湿保存性

作製した熱現像感光材料を暗所23℃、80%RHで14日間放置させ、この材料を上述と同様の条件で露光熱現像し、得られた画像の未露光部の濃度を濃度計（前出）で測定し、現像直後未露光部の濃度との差を評価した。

【0145】ΔDmin-Hb＝〔保存した材料の未露光部の濃度－保存していない材料の未露光部の濃度〕

【0146】

gのエポキシ化合物〔東都化成（株）製、エポトートYDCN704〕を用いた以外は、実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製し、実施例1と同様の基準で評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例1と同様である。

## 【0148】実施例3

〈熱現像感光材料の作製〉実施例1で調製した感光層形成塗工液を、下記のように変更調製した以外は、実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製した。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例1と同様である。

【0149】（感光層形成塗工液の調製）実施例1で調製した感光性乳剤分散液50g及び表2に記載した量のメチルエチルケトンを混合し攪拌しながら21℃に保温した。即かぶり防止剤1-1（化-2）のメタノール溶液（11.2wt%）を0.337gを加え1時間攪拌した。更に臭化カルシウムのメタノール溶液（11.2wt%）を0.447gを添加して20分攪拌し、次いで、別途メタノール4.97gに、1.00gのジベンゾ-18-クラウン-6と0.31gの酢酸カリウムを溶解させた溶液を0.166g添加して10分間攪拌した。

【0150】次に、下記に示す色素溶液を1.311gを添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで低下さ

せ更に30分攪拌した。

\* \* 【0151】

色素溶液：

赤外増感色素1 (化-7)	0.0192 g
安息香酸誘導体 (化-4)	2.779 g
2-クロロ-安息香酸	1.488 g
5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール	0.365 g
メチルエチルケトン	12.943 g

この、色素溶液を添加した溶液を13℃に保温したまま、表2に示す樹脂を表中の量添加し、充分攪拌溶解させてから、テトラクロロフタル酸のメチルエチルケトン溶液(10wt%)を1.00g添加して15分間攪拌した。

【0152】この溶液に、実施例1の添加物溶液1、2、3をそれぞれ12.427g、0.493g、4.269gを順次攪拌しながら添加することにより、感光層形成塗工液を調製した。

【0153】〈画像形成および評価〉この熱現像感光材※

※料を、実施例1と同様の方法で画像形成を行った。得られた画像のかぶり濃度(未露光部の濃度：Dmin)、感度(S)、暗所での画像保存性(ΔDmin)を実施例1と同じ評価基準で、また画像の最大濃度(Dmax)を下記の基準で評価した。評価結果を表2に示す。

【0154】但し、Dmaxは画像の最大濃度であり、現像後の露光部の最大透過濃度を濃度計(前出)を用いて測定評価した。

【0155】

【表2】

No.	MEK添加量 [g]	樹脂添加量		Dmin	S	ΔDmin	Dmax
		種類	[g]				
実施例3-1	7.47	樹脂7/樹脂9	5.32/26.62	0.233	96	0.003	3.384
実施例3-2	10.57	樹脂7/樹脂9	6.66/22.18	0.230	98	0.003	3.378
実施例3-3	16.78	樹脂7/樹脂9	9.32/13.31	0.228	100	0.003	3.383
実施例3-4	22.99	樹脂7/樹脂10	11.98/4.44	0.229	102	0.004	3.367
実施例3-5	19.89	樹脂7/樹脂11	10.65/8.87	0.229	98	0.003	3.378
実施例3-6	24.55	樹脂7/樹脂11	12.64/2.22	0.230	101	0.004	3.364
実施例3-7	25.94	樹脂7/樹脂11	13.24/0.22	0.232	100	0.005	3.351
実施例3-8	24.55	樹脂7/樹脂12	12.64/2.22	0.230	102	0.004	3.372
実施例3-9	22.99	樹脂7/樹脂13	11.98/4.44	0.229	103	0.003	3.375
実施例3-10	25.79	樹脂7/樹脂14	13.18/0.44	0.232	105	0.005	3.377
比較例1	表1の比較例1と同じ熱現像感光材料			0.235	102	0.008	3.345
比較例2	表1の比較例2と同じ熱現像感光材料			0.237	100	0.008	3.325

【0156】樹脂7：ポリビニルブチラール(ソルシア社製、Butvar B-79)

樹脂9：極性基含有ポリエステル樹脂(東洋紡績(株)製、バイロン28SS、Tg=68℃、固形分30wt%)

樹脂10：極性基含有ポリウレタン樹脂(東洋紡績(株)製、バイロンUR4122、Tg=69℃、固形分30wt%)

樹脂11：極性基含有ポリウレタン樹脂(東洋紡績(株)製、バイロンUR8200、Tg=73℃、固形分30wt%)

樹脂12：極性基含有ポリウレタン樹脂(東洋紡績(株)製、バイロンUR5537、Tg=33℃、固形分30wt%)

樹脂13：極性基含有ポリウレタン樹脂(東洋紡績(株)製、バイロンUR8300、Tg=23℃、固形分30wt%)

樹脂14：極性基含有ポリウレタン樹脂(東洋紡績(株)製、バイロンUR8700、Tg=-17℃、固

形分30wt%)

実施例4

〈熱現像感光材料の作製〉実施例1で調製した保護層形成塗工液を、下記のように調製した以外は、実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製した。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例1と同様である。

【0157】(保護層形成塗工液の調製)メチルエチルケトン86.5gに攪拌しながら、表3に示す量の酢酸酪酸セルロース[イーストマンケミカル社製、CAB171-15]、ポリメチルメタクリル酸[ローム&ハース社製、パラロイドA-21]0.45g、ベンゾトリアゾール0.10g、F系活性剤[旭硝子(株)製、サーフロンKH-40]0.10gを添加、溶解した。

【0158】この溶液に、固形分20wt%でトルエンに溶解させた表3に示す樹脂を表中に記載された量添加し、さらに、シリカ粒子[富士シリシア化学(株)製、サイロホービック200]を0.273g添加した後、超音波分散し、保護層形成塗工液を調製した。

【0159】

\* \* 【表3】

No.	酢酸酪酸セルロース 添加量 [g]	トルエンに溶解させた樹脂		Dmin	S	$\Delta D_{min}$	$\Delta D_{max-all}$
		種類	添加量 [g]				
実施例4-1	10	樹脂15	2.025	0.228	98	0.003	0.003
実施例4-2	10	樹脂15	1.350	0.226	100	0.004	0.002
実施例4-3	10	樹脂16	1.055	0.229	98	0.003	0.003
実施例4-4	10	樹脂16	0.703	0.226	100	0.003	0.002
実施例4-5	10	樹脂17	0.563	0.227	100	0.003	0.002
実施例4-6	10	樹脂18	0.607	0.228	100	0.003	0.002
実施例4-7	10	樹脂19	0.512	0.228	98	0.003	0.003
実施例4-8	10	樹脂19	0.384	0.226	100	0.002	0.002
実施例4-9	10	樹脂20	0.789	0.227	100	0.003	0.002
実施例4-10	10	樹脂21	0.850	0.227	100	0.003	0.002
比較例1	表1の比較例1と同じ熱現像感光材料			0.235	102	0.008	0.005
比較例2	表1の比較例2と同じ熱現像感光材料			0.237	100	0.008	0.006

【0160】樹脂15：スチレン-ブタジエン共重合体（フィリップス石油社製、K-RESIN KR01、スチレン含有量75wt%）

樹脂16：スチレン-ブタジエン共重合体（シェルジャパン（株）製、クレイトンD-KX414JP、スチレン含有量52wt%）

樹脂17：スチレン-ブタジエン共重合体（シェルジャパン（株）製、クレイトンD-1155JP、スチレン含有量40wt%）

樹脂18：スチレン-イソプレン共重合体（シェルジャパン（株）製、クレイトンD-1125X、スチレン含有量30wt%）

樹脂19：スチレン-イソプレン共重合体（シェルジャパン（株）製、クレイトンD-1117、スチレン含有量17wt%）

樹脂20：スチレン-エチレン-ブタジエン共重合体（シェルジャパン（株）製、クレイトンG1654X、スチレン含有量31wt%）

樹脂21：スチレン-エチレン-ブタジエン共重合体（シェルジャパン（株）製、クレイトンG1651、スチレン含有量33wt%）

〈画像形成および評価〉この熱現像感光材料を、実施例1と同様の方法で画像形成を行った。得られた画像のかぶり濃度（未露光部の濃度： $D_{min}$ ）、感度（S）、暗所での画像保存性（ $\Delta D_{min}$ ）を実施例1と同じ評価基準で、また得られた画像の最大濃度ばらつき（ $\Delta D_{max-all}$ ）を下記の基準で評価した。

【0161】評価結果を表3に示す。

【0162】 $D_{max}$ は画像の最大濃度を表し、現像後の露光部の最大透過濃度を濃度計（前出）を用いて測定評価した。

【0163】実施例5

〈熱現像感光材料の作製〉実施例1で調製した感光層形成塗工液の中で、表1に示した樹脂13.31gを、表4で示す樹脂13.31gに変えた以外は、実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製した。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例1と同様である。

【0164】〈画像形成および評価〉この熱現像感光材料を、実施例1と同様の方法で画像形成を行った。得られた画像のかぶり濃度（未露光部の濃度： $D_{min}$ ）、感度（S）、暗所での画像保存性（ $\Delta D_{min}$ ）を実施例1と同じ評価基準で、また得られた画像の耐光性（ $\Delta D_{min-L a}$ ）を下記の基準で評価した。

【0165】評価結果を表4に示す。

【0166】但し、 $\Delta D_{min-L a}$ は耐光性を表す。

【0167】上記画像を、医用X線写真観察器（コニカ（株）製、形式FSK-424B）上で120時間放置し、未露光部の濃度を濃度計（前出）で測定し、現像直後の未露光部の濃度との差を評価した。

【0168】 $\Delta D_{min-L a}$  = [保存後の未露光部の濃度 - 保存前の未露光部の濃度]

【0169】

【表4】

No.	樹脂	D <sub>min</sub>	S	ΔD <sub>min</sub>	ΔD <sub>min</sub> -La
実施例 5-1	樹脂 7 / 樹脂 2 2 = 9.5 / 0.5	0.231	100	0.006	0.017
実施例 5-2	樹脂 7 / 樹脂 2 2 = 9 / 1	0.228	98	0.005	0.014
実施例 5-3	樹脂 7 / 樹脂 2 2 = 8 / 2	0.224	96	0.004	0.018
実施例 5-4	樹脂 7 / 樹脂 2 3 = 9 / 1	0.228	100	0.004	0.012
実施例 5-5	樹脂 7 / 樹脂 2 4 = 9 / 1	0.228	100	0.003	0.012
実施例 5-6	樹脂 7 / 樹脂 2 5 = 9 / 1	0.229	100	0.003	0.011
実施例 5-7	樹脂 1 / 樹脂 4 / 樹脂 2 4 = 7 / 2 / 1	0.224	98	0.002	0.009
実施例 5-8	樹脂 1 / 樹脂 4 / 樹脂 2 5 = 7 / 2 / 1	0.223	98	0.002	0.009
比較例 1	表 1 の比較例 1 と同じ熱現像感光材料	0.235	102	0.008	0.025
比較例 2	表 1 の比較例 2 と同じ熱現像感光材料	0.237	100	0.008	0.024

【0170】樹脂 1：ポリビニルアセトアセタール（積水化学工業（株）製、エスレック KS-10）

樹脂 4：重合度 2400 のポリビニルアルコールをアセトアルデヒドでアセタール化した樹脂

アセトアセタール／水酸基／アセチル基 = 88.3 mol / 10.2 mol / 1.5 mol

樹脂 7：ポリビニルブチラール（ソルーシア社製、Butvar B-79）

樹脂 22：ポリ塩化ビニル樹脂（信越化学工業（株）製、信越 PVC TK300）

樹脂 23：極性基含有塩化ビニル系樹脂（日本ゼオン（株）製、MR105）

樹脂 24：極性基含有塩化ビニル系樹脂（日本ゼオン（株）製、MR110）

樹脂 25：極性基含有塩化ビニル系樹脂（日本ゼオン（株）製、MR120）

実施例 6

〈熱現像感光材料の作製〉実施例 3 で調製した感光層形成塗工液の中で、表 2 に示す樹脂、量を、表 5 で示す樹脂と表中の量に変えた以外は、実施例 3 と同様にして熱現像感光材料を作製した。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例 1 と同様である。

【0171】〈画像形成および評価〉実施例 1 と同様の方法で熱現像感光材料の保護層面側から画像露光し、次いでヒートドラムを有する自動現像機を用いて熱現像感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、表 5 に示す条件で熱現像処理し、画像形成を行った。その際、露光及び現像は 23℃、50%RH に調湿した部屋で行い、得られた画像のかぶり濃度（未露光部の濃度：D<sub>min</sub>）、感度（S）、暗所での画像保存性（ΔD<sub>min</sub>）を実施例 1 と同じ基準で評価した。評価結果を表 5 に示す。

【0172】

【表 5】

No.	MEK添加量 [g]	樹脂添加量		熱現像条件 温度 [°C]	時間 [sec]	Dmin	S	ΔDmin
		種類	[g]					
実施例 6-1	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 6 = 9 / 1	13.31	120	12	0.219	98	0.003
実施例 6-2	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 6 = 9 / 1	13.31	120	14	0.224	100	0.003
実施例 6-3	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 6 = 9 / 1	13.31	120	16	0.228	103	0.005
実施例 6-4	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 7 = 9 / 1	13.31	120	14	0.226	100	0.004
実施例 6-5	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 8 = 9 / 1	13.31	120	14	0.227	100	0.004
実施例 6-6	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 9 = 9 / 1	13.31	120	14	0.218	101	0.005
実施例 6-7	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 9 = 9 / 2	13.31	120	14	0.223	103	0.004
実施例 6-8	26.1	樹脂 7 / 樹脂 2 9 = 9 / 3	13.31	120	14	0.230	105	0.004
実施例 6-9	26.1	樹脂 7 / 樹脂 3 0 = 9 / 1	13.31	120	14	0.225	99	0.004
実施例 6-10	26.1	樹脂 7 / 樹脂 3 1 = 9 / 1	13.31	118	12	0.218	96	0.002
実施例 6-11	26.1	樹脂 7 / 樹脂 3 1 = 9 / 1	13.31	118	14	0.223	99	0.003
実施例 6-12	26.1	樹脂 7 / 樹脂 3 1 = 8.5 / 1.5	13.31	120	14	0.228	101	0.004
実施例 6-13	26.1	樹脂 7 / 樹脂 3 2 = 9 / 1	13.31	120	14	0.228	100	0.004
実施例 6-14	26.1	樹脂 7 / 樹脂 3 3 = 9 / 1	13.31	120	14	0.226	100	0.004
比較例 1	表 1 の比較例 1 と同じ熱現像感光材料			120	16	0.235	102	0.008
比較例 2	表 1 の比較例 2 と同じ熱現像感光材料			120	16	0.237	100	0.008

【0173】樹脂 7：ポリビニルブチラール（ソルーション社製、Butvar B-79）

樹脂 26：塩素化プロピレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 406）

樹脂 27：塩素化プロピレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 106L）

樹脂 28：塩素化プロピレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 602）

樹脂 29：塩素化ポリエチレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 907LTA）

樹脂 30：塩素化ポリエチレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 907HA）

樹脂 31：塩素化ポリエチレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 507）

樹脂 32：塩素化ポリエチレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 510）

樹脂 33：塩素化ポリエチレン（日本製紙（株）製、スーパークロン 515）

実施例 7

実施例 1 で調製した感光層形成塗工液を、下記のように調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で熱現像感光材料を作製した。なお、感光層形成塗工液と保護層形成塗工液を押し出しコーターを用いて重層塗布、乾燥する際の乾燥条件を、乾燥温度 75℃、露点温度 10℃の乾燥風を用いて 30 分間に変更した。また、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例 1 と同様である。

【0174】（感光層形成塗工液の調製）実施例 1 で調製した感光性乳剤分散液 50 g を攪拌しながら 21℃に保温した。即かぶり防止剤 1-1（化-2）のメタノール溶液（11.2 wt%）を 0.337 g を加え 1 時間攪拌した。更に臭化カルシウムのメタノール溶液（1

1.2 wt%）を 0.447 g を添加して 20 分攪拌し、次いで、別途メタノール 4.97 g に、1.00 g のジベンゾ-18-クラウン-6 と 0.31 g の酢酸カリウムを溶解させた溶液を 0.166 g 添加して 10 分間攪拌した。

【0175】次に、実施例 1 の色素溶液を 2.622 g を添加して 1 時間攪拌した後に温度を 13℃まで低下させ更に 30 分攪拌した。

【0176】この、色素溶液を添加した溶液を 13℃に保温したまま、固形分 33.8 wt% の表 6 に示す樹脂溶液を 39.41 g 添加し、充分攪拌させてから、テトラクロロフタル酸のメチルエチルケトン溶液（10 wt%）を 1.00 g 添加して 15 分間攪拌した。

【0177】この溶液に、実施例 1 の添加物溶液 1、2、3 をそれぞれ 12.427 g、0.493 g、4.269 g を順次攪拌しながら添加することにより、感光層形成塗工液を調製した。

【0178】〈画像形成および評価〉この熱現像感光材料を、実施例 1 と同様の方法で画像形成を行った。得られた画像のかぶり濃度（未露光部の濃度：Dmin）、感度（S）、暗所での画像保存性（ΔDmin）を実施例 1 と同じ評価基準で、また得られた画像の未露光部の濃度ばらつき（ΔDmin-all）を下記の基準で評価した。評価結果を表 6 に示す。

【0179】

ΔDmax-all：未露光部の濃度ばらつき

現像された未露光部の 30 cm × 30 cm の画像を 10 枚用意し、濃度計（前出）を用いて 1 枚当たり各 100 点任意に濃度を測定し、その中での最大濃度と最小濃度との差を評価した。

【0180】ΔDmin-all = [1000 点中の最大濃度 - 1000 点中の最小濃度]



【0181】

\* \* 【表6】

No.	樹脂/低分子量化合物	溶剤	全組成物中の低分子量化合物のwt%	Dmin	S	ΔDmin	ΔDmin-all
実施例7-1	樹脂35/低分子量化合物1=8/2	溶剤1	8.8	0.218	98	0.002	0.002
実施例7-2	樹脂35/低分子量化合物2=8/2	溶剤1	8.8	0.222	98	0.002	0.002
実施例7-3	樹脂35/低分子量化合物3=7/3	溶剤2	13.2	0.224	100	0.003	0.003
実施例7-4	樹脂35/低分子量化合物3=7.5/3.5	溶剤2	15.4	0.227	102	0.004	0.005
実施例7-5	樹脂35/低分子量化合物4=8/2	溶剤2	8.8	0.221	98	0.002	0.003
実施例7-6	樹脂35/低分子量化合物5=8/2	溶剤2	8.8	0.224	98	0.002	0.003
実施例7-7	樹脂35/低分子量化合物5=7/3	溶剤2	13.2	0.223	100	0.003	0.002
実施例7-8	樹脂35/低分子量化合物6=7/3	溶剤2	13.2	0.221	100	0.003	0.002
実施例7-9	樹脂35/低分子量化合物7=8/2	溶剤2	8.8	0.221	98	0.002	0.003
実施例7-10	樹脂35/低分子量化合物8=8/2	溶剤2	8.8	0.222	99	0.002	0.003
実施例7-11	樹脂35/低分子量化合物9=8/2	溶剤2	8.8	0.224	99	0.002	0.003
実施例7-12	樹脂34/低分子量化合物1=7/3	溶剤3	13.2	0.225	101	0.003	0.002
実施例7-13	樹脂34/低分子量化合物2=7/3	溶剤3	13.2	0.227	101	0.003	0.002
実施例7-14	樹脂36/低分子量化合物3=8.5/1.5	溶剤4	6.6	0.218	97	0.001	0.003
実施例7-15	樹脂36/低分子量化合物5=8.5/1.5	溶剤4	6.6	0.217	97	0.001	0.003
実施例7-16	樹脂36/低分子量化合物8=8.5/1.5	溶剤4	6.6	0.219	97	0.001	0.003
比較例1	表1の比較例1と同じ熱現像感光材料			0.235	102	0.008	0.008
比較例2	表1の比較例2と同じ熱現像感光材料			0.237	100	0.008	0.009

【0182】樹脂34：ビスフェノールZ型ポリカーボネート（三菱ガス化学（株）製、PCZ200、Tg=175℃）

樹脂35：フェノキシ樹脂（フェノキシアソシエート社製、PKHH、Tg=100℃）

樹脂36：スチレン-アクリロニトリル共重合体（三井化学（株）製、ライタックPC200、ビカット軟化点=109℃）

低分子量化合物1：エポキシ樹脂（東都化成（株）製、エポトートYD-017、軟化点=122℃）

低分子量化合物2：ケトン樹脂（日立化成（株）製、ハイラック222、軟化点=110℃）

低分子量化合物3：テルペン樹脂（理化ハーキュレス（株）製、ピコライトA115、軟化点=115℃）

低分子量化合物4：テルペン樹脂（安原油脂（株）製、クリアロンM105、軟化点=105℃）

低分子量化合物5：脂肪族系炭化水素系樹脂（荒川化学（株）製、アルコンP100、軟化点=100℃）

低分子量化合物6：脂肪族系炭化水素系樹脂（荒川化学（株）製、アルコンP120、軟化点=120℃）

低分子量化合物7：脂肪族系炭化水素系樹脂（日本ゼオン（株）製、クイントンD100、軟化点=98℃）

低分子量化合物8：石油樹脂（理化ハーキュレス（株）製、ハーコタック1148、軟化点=98℃）

低分子量化合物9：石油樹脂（理化ハーキュレス（株）製、ピコタック115、軟化点=116℃）

溶剤1：メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=75/25

溶剤2：メチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサ

ノン=35/35/30

溶剤3：メチルエチルケトン/トルエン=35/65

溶剤4：メチルエチルケトン/トルエン=80/20

実施例8

実施例1で調製した保護層形成塗工液を、下記のように調製した以外は、実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製した。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例1と同様である。

【0183】（保護層形成塗工液の調製）メチルエチルケトン86.5gに攪拌しながら、表7に示す量の酢酸酪酸セルロース〔イーストマンケミカル社製、CAB171-15〕、ポリメチルメタクリル酸〔ローム&ハース社製、パラロイドA-21〕0.45g、ベンゾトリアゾール0.10g、F系活性剤〔旭硝子（株）製、サーフロンKH-40〕0.10gを添加、溶解した。

【0184】この溶液に、固形分20wt%でトルエン/メチルエチルケトン=1/1に溶解させた表3に示す樹脂または化合物を表中に記載された量添加し、さらに、シリカ粒子〔富士シリシア化学（株）製、サイロホービック100〕を0.300g添加した後、超音波分散し、保護層形成塗工液を調製した。

【0185】（画像形成および評価）この熱現像感光材料を、実施例1と同様の方法で画像形成を行った。得られた画像のかぶり濃度（未露光部の濃度：Dmin）、感度（S）、暗所での画像保存性（ΔDmin）を実施例1と同じ評価基準で、また得られた画像の耐湿保存性（ΔDmin-Ha）を下記の基準で評価した。評価結果を表7に示す。

【0186】ΔDmin-Ha：画像の耐湿保存性

上記画像を暗所 23℃、80%RHで14日間放置させ、未露光部の濃度を濃度計（前出）で測定し、現像直後の未露光部の濃度との差を評価した。

【0187】 $\Delta D_{min-Ha}$  = [保存した画像の未露\*

No.	酢酸酪酸セルロール 添加量 [g]	トルエンに溶解させた樹脂 or 化合物		$D_{min}$	S	$\Delta D_{min}$	$\Delta D_{min-Ha}$
		種類	添加量 [g]				
実施例 8-1	10.00	樹脂 37	0.590	0.226	100	0.003	0.003
実施例 8-2	10.00	樹脂 37	0.767	0.224	98	0.003	0.003
実施例 8-3	10.00	樹脂 38	0.625	0.226	100	0.003	0.002
実施例 8-4	10.00	樹脂 39	0.683	0.225	100	0.003	0.002
実施例 8-5	10.00	樹脂 39	0.512	0.223	98	0.003	0.002
実施例 8-6	10.00	低分子量化合物 10	0.750	0.228	98	0.005	0.002
実施例 8-7	10.00	低分子量化合物 11	1.500	0.229	98	0.004	0.003
実施例 8-8	10.00	低分子量化合物 11	0.750	0.228	98	0.005	0.003
比較例 1	表 1 の比較例 1 と同じ熱現像感光材料			0.235	102	0.008	0.006
比較例 2	表 1 の比較例 2 と同じ熱現像感光材料			0.237	100	0.008	0.005

【0189】樹脂 37：エポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体（ダイセル化学工業（株）製、エポフレンド A1005）

樹脂 38：エポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体（ダイセル化学工業（株）製、エポフレンド A1010

樹脂 39：エポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体（ダイセル化学工業（株）製、エポフレンド A1020）

低分子量化合物 10：カルボン酸ジグリシジルエステル（岡村製油（株）製、CR-G）

低分子量化合物 11：カルボン酸モノグリシジルエステル（岡村製油（株）製、IPU-22G）

実施例 9

実施例 1 で調製した感光層形成塗工液の中、添加物溶液 2 を表 8 に示すものに変えた以外は、実施例 1 と同様にして熱現像感光材料を作製した。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例 1 と同様である。

【0190】〈画像形成および評価〉この熱現像感光材料を、実施例 1 と同様の方法で画像形成を行った。得られた画像のかぶり濃度（未露光部の濃度： $D_{min}$ ）、感度（S）、暗所での画像保存性（ $\Delta D_{min}$ ）を実施例 1 と同じ評価基準で、また得られた、熱現像感光材料の温度に対する影響（ $\Delta D_{min-Tb}$ ）、および得られた画像の温度に対する影響（ $\Delta D_{min-Ta}$ ）を下記の基準で評価した。評価結果を表 8 に示す。

\* 光部の濃度－保存していない画像の未露光部の濃度】  
【0188】  
【表 7】

【0191】

$\Delta D_{min-Tb}$ ：熱現像感光材料の温度による影響  
作製した熱現像感光材料を暗所 55℃、30%RHで5日間放置させ、この材料を上述と同様の条件で露光熱現像し、得られた画像の未露光部の濃度を濃度計（前出）で測定し、現像直後未露光部の濃度との差を評価。

【0192】 $\Delta D_{min-Tb}$  = [保存した材料の未露光部の濃度－保存していない材料の未露光部の濃度]  
ここで  $\Delta D_{min-Ta}$  は画像の温度による影響度合いを表す。

【0193】上記画像を、暗所 55℃、30%RHで5日間放置させ、未露光部の濃度を濃度計（前出）で測定し、現像直後の未露光部の濃度との差を評価した。

【0194】 $\Delta D_{min-Ta}$  = [保存した画像の未露光部の濃度－保存していない画像の未露光部の濃度]

実施例 10

実施例 2 で調製した保護層形成塗工液と、実施例 9 で調製した感光層形成塗工液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして熱現像感光材料を作製し、実施例 9 と同様の基準で評価を行った。

【0195】評価結果を表 8 に併せて示す。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例 1 と同様である。

【0196】

【表 8】

No.	添加物	固形分 [wt%]	溶剤	D <sub>min</sub>	S	ΔD <sub>min</sub>	ΔD <sub>min</sub> -Tb	ΔD <sub>min</sub> -Ta
実施例9-1	低分子量化合物12	4.42	MEK	0.221	98	0.003	-0.006	0.003
実施例9-2	低分子量化合物12	5.52	MEK	0.217	96	0.002	-0.004	0.003
実施例9-3	低分子量化合物13	5.34	MEK	0.216	98	0.003	-0.005	0.003
実施例9-4	低分子量化合物14	4.03	MEK	0.218	98	0.003	-0.005	0.003
実施例9-5	低分子量化合物15	18.43	MEK	0.223	98	0.003	-0.004	0.003
実施例9-6	低分子量化合物16	5.83	メタノール	0.224	98	0.003	-0.005	0.004
実施例9-7	低分子量化合物16	7.29	メタノール	0.221	97	0.002	-0.003	0.004
実施例9-8	低分子量化合物17	3.53	メタノール	0.222	99	0.003	-0.005	0.004
実施例9-9	低分子量化合物18	6.46	メタノール	0.223	99	0.003	-0.005	0.004
実施例9-10	低分子量化合物19	5.82	メタノール	0.221	98	0.003	-0.005	0.004
実施例9-11	低分子量化合物20	8.46	MEK	0.220	99	0.003	-0.004	0.003
実施例9-12	低分子量化合物20	10.57	MEK	0.218	97	0.002	-0.003	0.003
実施例9-13	低分子量化合物21	6.46	MEK	0.219	99	0.002	-0.004	0.003
実施例9-14	低分子量化合物21	8.08	MEK	0.216	98	0.002	-0.003	0.003
実施例9-15	低分子量化合物22	4.53	アクリロニトリル	0.219	100	0.002	-0.003	0.003
実施例9-16	低分子量化合物22	5.67	アクリロニトリル	0.216	99	0.002	-0.003	0.003
実施例9-17	低分子量化合物22	7.22	アクリロニトリル	0.213	97	0.002	-0.002	0.003
実施例9-18	低分子量化合物23	7.13	アクリロニトリル	0.228	101	0.003	-0.006	0.002
比較例1	表1の比較例1と同じ熱現像感光材料			0.235	102	0.008	-0.011	0.008
比較例2	表1の比較例2と同じ熱現像感光材料			0.237	100	0.008	-0.012	0.007
実施例10-1	低分子量化合物12	4.42	MEK	0.217	98	0.002	-0.005	0.003
実施例10-2	低分子量化合物16	5.83	メタノール	0.219	98	0.002	-0.004	0.003
実施例10-3	低分子量化合物21	6.46	MEK	0.216	98	0.002	-0.004	0.003
実施例10-4	低分子量化合物22	5.67	アクリロニトリル	0.214	99	0.002	-0.003	0.002
実施例10-5	低分子量化合物22	7.22	アクリロニトリル	0.212	97	0.001	-0.002	0.002

【0197】低分子量化合物12：アクリル酸エステル誘導体（東亜合成（株）製、アロニクスM-400）  
 低分子量化合物13：アクリル酸エステル誘導体（東亜合成（株）製、アロニクスM-408）  
 低分子量化合物14：アクリル酸エステル誘導体（東亜合成（株）製、アロニクスM-450）  
 低分子量化合物15：アクリル酸エステル誘導体（新日鐵化学（株）製、FASRASIN）  
 低分子量化合物16：アクリルアミド誘導体（三菱レイヨン（株）製、TBAA）  
 低分子量化合物17：アクリルアミド誘導体（三菱レイヨン（株）製、MMBA）  
 低分子量化合物18：アクリルアミド誘導体（（株）興人製、ACMO）  
 低分子量化合物19：アクリルアミド誘導体（（株）興人製、DEAA）  
 低分子量化合物20：イソシアヌール酸誘導体（東亜合成（株）製、アロニクスM-215）  
 低分子量化合物21：イソシアヌール酸誘導体（東亜合成（株）製、アロニクスM-315）  
 低分子量化合物22：イソシアヌール酸誘導体（日産化学（株）製、TEPIC-S）  
 低分子量化合物23：トリアリルイソシアヌレート

#### 実施例11

下記の方法で調製した保護層形成塗工液と、実施例9で調製した感光層形成塗工液を用いた以外は、実施例1と同様にして熱現像感光材料を作製し、実施例9と同様の基準で評価を行った。評価結果を表9に示す。なお、バック層と保護層の乾燥膜厚、および感光層の銀量は実施例1と同様である。

【0198】（保護層形成塗工液）メチルエチルケトン86、5gに攪拌しながら、ポリビニルアセトアセタール系樹脂〔樹脂4：実施例1に記載〕5.0g、ポリビニルアセトアセタール系樹脂〔樹脂2：実施例1に記載〕4.6g、ポリメチルメタクリル酸〔ローム&ハース社製、パラロイドA-21〕0.45g、エポキシ化合物〔東都化成（株）製、エポトートYDCN704〕0.26g、ベンゾトリアゾール0.10g、F系活性剤〔旭硝子（株）製、サーフロンKH-40〕0.10gを添加して、攪拌溶解した。

【0199】この溶液に、シリカ粒子〔富士シリシア化学（株）製、サイロホービック200〕を0.273g添加した後、攪拌後、超音波分散し保護層形成塗工液を調製した。

【0200】

【表9】

No.	添加物	固形分 [wt%]	溶剤	D <sub>min</sub>	S	ΔD <sub>min</sub>	ΔD <sub>min</sub> -T <sub>b</sub>	ΔD <sub>min</sub> -T <sub>a</sub>
実施例 11-1	低分子量化合物 1 2	4.42	MEK	0.217	97	0.002	-0.003	0.002
実施例 11-2	低分子量化合物 1 6	5.83	メタノール	0.219	97	0.002	-0.002	0.002
実施例 11-3	低分子量化合物 2 1	6.46	MEK	0.216	97	0.001	-0.002	0.002
実施例 11-4	低分子量化合物 2 2	5.67	アクリロニトリル	0.214	97	0.001	-0.002	0.001
実施例 11-5	低分子量化合物 2 2	7.22	アクリロニトリル	0.212	96	0.001	-0.001	0.001

【0201】以上、表 1～9 に示されるごとく、本発明の範囲内の構成を持つ熱現像感光材料は、いずれも優れた特性を有することがわかる。

【0202】

【発明の効果】本発明により、感光材料を熱現像時のカブリ、あるいは長期保存時の未露光部の濃度上昇が少なく、かつ、特に熱現像後における銀画像の安定性に優れた熱現像感光材料を提供することが出来る。